

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 76 26274

(54) Procédé de fabrication de fibres de polyacrylonitrile oxydé.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). D 02 G 3/00; D 01 F 9/22; D 02 G 1/16.

(22) Date de dépôt 31 août 1976, à 15 h 46 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 1er septembre 1975, n. 35.903/1975 aux noms des demandereses.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 12 du 25-3-1977.

(71) Déposant : Sociétés dites : MORGANITE MODMOR LIMITED; BRITISH SILK COMBERS LIMITED et A.B. SPINNING CO. LTD., résidant en Grande-Bretagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : André Netter, Conseil en brevets d'invention, 40, rue Vignon, 75009 Paris.

L'invention concerne la fabrication de ce qu'il est convenu d'appeler un matériau de fibres de carbone à résistance et module élevés, du type de ceux faits à partir de fibres synthétiques de polyacrylonitrile (PAN) oxydées alors qu'elles
5 sont sous tension avant carbonisation et, éventuellement, graphitisation.

Le but général de l'invention est de produire un ruban, un peigné, un roving ou un fil de PAN oxydé pour la production de fibres de carbone, particulièrement, mais non exclusivement,
10 sous forme d'un matériau textile tissé.

Un des principaux usages d'un tel matériau à base de fibres de carbone est celui de renforcement par incorporation dans une matrice, notamment de matière plastique, de métal ou de carbone, pour constituer un matériau composite ayant une
15 rigidité et une résistance élevées. Les rubans, peignés, rovings ou filés de fibres de carbone obtenues par l'invention trouvent également application dans des cas où il ne s'agit pas de renforcer un matériau et où l'on doit disposer de carbone sous forme fibreuse.

Comme il est connu dans la technologie des fibres synthétiques, les propriétés d'un filé de fibres peuvent être choisies, commandées et obtenues de façon plus satisfaisante qu'avec un fil filamenteux continu et, pour de nombreuses applications, y compris les textiles tissés, les fibres synthétiques, bien que produites sous forme de filaments continus, sont brisées en fibres courtes
20 et ensuite filées et tissées en utilisant les techniques bien connues pour les fibres naturelles.

Cependant, la production de fibres de carbone à résistance et module élevés à partir de fibres de PAN implique l'oxydation de ces fibres de PAN par chauffage, alors qu'elles sont sous tension,
30 en présence d'oxygène prélevé dans l'air ou dans un autre agent porteur ou générateur d'oxygène. On a rencontré des difficultés pour réaliser l'oxydation au degré voulu. Si on utilise un filé de fibres tordu à une résistance suffisamment élevée pour résister à la tension résultant du retrait lors du traitement, la pénétration
35 d'oxygène peut être inappropriée. Si on utilise un filé de fibres moins tordu, il ne résiste pas à la tension de retrait.

Le problème ci-dessus est résolu par la présente invention qui prévoit, comme étape préliminaire, une oxydation à chaud et sous tension d'une mèche de filaments continus de PAN pratiquement sans
40 torsion. Par mèche de filaments continus, on désigne une mèche,

simple ou multiple, constituée par un grand nombre, de préférence 1000 à 160 000 filaments pratiquement non brisés. Le terme "pratiquement sans torsion" signifie que, au moins sur la longueur de mèche en cours d'oxydation, les filaments ne s'entourent pas
5 l'un l'autre de façon à se masquer l'un l'autre l'accès d'oxygène.

L'invention propose en outre un procédé grâce auquel la mèche de filaments continus oxydés peut être brisée en fibres courtes, préparées sous forme de ruban, sous forme de peigné ou sous forme de roving, ou filé en fil de fibres courtes, et éven-
10 tuellement tissées en un tissu avant d'être carbonisées et, le cas échéant, graphitisées.

On aurait pu s'attendre à ce qu'on puisse utiliser des procédés bien connus, tels que ceux utilisés dans l'industrie textile pour briser des filaments continus en fibres courtes pour
15 les filer seules ou en mélange avec d'autres fibres, afin de briser et filer des filaments de PAN oxydé ; cependant, toutes les tentatives faites pour utiliser des procédés standard ont échoué pour des raisons qui ne sont pas absolument claires. Une rupture nette aux longueurs de coupe exigées est difficile à obtenir et, lorsque
20 les filaments sont brisés ou découpés en courtes longueurs, par exemple d'environ 40 mm, pour un traitement ultérieur sur des machines à coton conçues pour de telles longueurs, les pertes de fibres sont industriellement inacceptables.

Lorsque l'on a à traiter des fibres difficiles, il est
25 bien connu dans l'industrie textile d'utiliser des agents de traitement de surface pour modifier les fibres, mais l'utilisation finale des matériaux textiles en fibres de carbone, notamment pour des matériaux composites, exclut l'utilisation d'agents d'addition dont la plupart peuvent former des impuretés ou affecter de façon
30 défavorable les produits terminés.

A la suite de longues recherches, on est arrivé aux étapes d'opérations selon la présente invention, grâce auxquelles on peut transformer une mèche de filaments continus de PAN oxydé en, respectivement, un ruban, un peigné, un roving, un filé ou un tissu
35 pouvant être transformés ultérieurement en fibres de carbone.

Les étapes critiques fondamentales pour obtenir un ruban de fibres de PAN selon la présente invention consistent à crêper à la vapeur et ensuite briser par allongement au moins une mèche de filaments continus de polyacrylonitrile qui a été oxydé sous
40 forme de mèche, sous tension et pratiquement sans torsion, en la

chauffant en présence d'oxygène pendant une période limitée de façon telle que les filaments restent suffisamment élastiques pour résister au crêpage à la vapeur sans se briser.

Le terme "oxydation", tel qu'il est utilisé ici, désigne
5 une opération dans laquelle on soumet les filaments de PAN sous tension à une oxygénation dans des conditions de chauffage dans l'air à une température comprise entre 200 et 300°C pendant une période comprise entre 0,5 et 5 heures, ou dans des conditions équivalentes.

10 Le terme "polyacrylonitrile" (PAN) désigne des matériaux polymères, y compris des homopolymères, des copolymères ou des terpolymères d'acrylonitrile avec d'autres monomères, par exemple du méthacrylate de méthyle ou de l'acétate de vinyle, soit seuls, soit auxquels on ajoute des polymères compatibles avec eux, par
15 exemple des résines phénoliques de condensats de Friedel-Crafts.

Des filaments de PAN sont disponibles sur une large plage de deniers (le nombre de deniers est le poids en grammes de 9000 m d'un seul filament). Les filaments de PAN textiles classiques ont généralement 3 deniers ou plus, tandis que les filaments de PAN
20 préparés spécifiquement pour être transformés en fibres de carbone ont généralement autour de 1,5 denier. Le procédé de la présente invention s'applique particulièrement à des filaments d'environ 1,5 denier, qui sont plus fins que ceux habituellement traités par des procédés et des machines textiles classiques.

25 Le degré d'oxydation conféré aux filaments de PAN dans l'étape préliminaire dépend de deux exigences ou spécifications dont la première est le caractère physique, en termes de rigidité et de résistance à la traction, des fibres de carbone éventuelles, et la deuxième est la capacité des filaments oxydés à résister à la
30 transformation en fibres courtes. La première spécification est importante mais non critique, car il y a une plage d'oxydation à l'intérieur de laquelle les fibres de carbone éventuelles ont des propriétés utiles.

La technologie et les spécifications de l'oxydation des
35 filaments de PAN pour atteindre les propriétés requises des fibres de carbone à résistance et module élevés font maintenant partie de la technique courante.

La seconde spécification est critique, car la production des fibres courtes en dépend.

40 Pour satisfaire la première spécification, les filaments de

PAN doivent être traités pendant un temps suffisant dans des conditions déterminées de température et de concentration en oxygène pour donner, par carbonisation à une température d'au moins 1000°C, des fibres de carbone à résistance satisfaisante.

- 5 Si le degré de traitement par l'oxygène est trop faible, les fibres de carbone obtenues auront une résistance insuffisante comme déterminée par un essai de traction des fibres qui devrait être, respectivement, au moins 34,5 N/m² et 0,345 N/m².

Pour satisfaire la deuxième spécification critique,

- 10 l'oxydation des filaments de PAN doit être limitée, car, au fur et à mesure de l'avancement du traitement, l'élasticité diminue, c'est-à-dire que le pourcentage d'allongement à la rupture en traction diminue. Si l'élasticité diminue trop, les filaments continus de la mèche commencent à éclater en fragments de courte
15 longueur lors du stade de crêpage. Ceci peut être aisément observé, et par essai et observation des échantillons, on peut limiter le degré d'oxydation, de sorte que la fracture au crêpage peut être pratiquement éliminée sans perte des éventuelles propriétés de résistance et de module élevé de la fibre de carbone.

- 20 En effectuant les opérations de traitement textile selon l'invention, on préfère fonctionner avec un peigné qui a initialement un nombre relativement élevé de filaments continus de PAN, par exemple de l'ordre de 40 000 ou plus, qui sont alors traités ensemble. En conséquence, si le stade d'oxydation préliminaire a été effectué
25 sur un fil ayant un nombre relativement faible de filaments, par exemple de l'ordre de 10 000 filaments, on préfère alors effectuer le crêpage à la vapeur sur une mèche multiple, par exemple obtenue par la réunion de 6 mèches pour obtenir 60 000 filaments environ, en amenant la mèche multiple à travers une seule boîte à crêper à
30 la vapeur par bourrage. De là, on continue le traitement textile sur la mèche multiple crêpée.

- On peut effectuer la rupture par allongement de la mèche de filaments continus crêpés sur une machine du commerce, connue sous le nom de convertisseuse rupture allongement de mèche-peigné
35 sans utiliser de barres briseuses. On a trouvé qu'il était préférable d'utiliser deux passages relativement peu brutaux à travers une telle machine pour obtenir la longueur de coupe désirée pour le traitement de peignage, la plupart des fibres brisées ayant une longueur de 5 à 15 cm. De préférence, le deuxième passage est
40 effectué sur une machine un peu modifiée connue sous le nom de

dispositif à "re-briser". L'absence de barres briseuses et l'utilisation de forces de rupture modérées évite la formation de boutons, qui pourrait autrement avoir lieu sur les barres briseuses.

Le ruban crêpé obtenu après la rupture par allongement peut
5 lui-même être transformé en fibres de carbone, propres à être
utilisées, par exemple, comme renforcement dans des matériaux
composites, ou bien ce ruban peut être ultérieurement traité pour
obtenir un peigné et un roving appropriés au filage. Les peignés,
rovings, filés ou tissus tissés à partir de ces filés peuvent à
10 leur tour être transformés en fibres de carbone pour des usages
variés.

Pour préparer un roving, on a trouvé qu'il fallait de
préférence deux étapes pour obtenir des meilleurs résultats, ces
étapes sont un cardage rectiligne du ruban pour obtenir un peigné,
15 suivi par un peignage léger. Le cardage enlève les fibres courtes
formant des noeuds et le peignage léger du peigné permet d'obtenir
un roving uniforme sans noeuds, non tordu, propre au filage.

Pour le tissage, le filé peut être préparé par enroulage
d'ensemble, tordage et enroulage conique.

20 L'invention sera bien comprise par la description détaillée
donnée ci-après à titre d'exemple seulement, des diverses étapes du
procédé préféré, en liaison avec les dessins schématiques joints,
sur lesquels :

- la figure 1 montre l'oxydation préliminaire de la mèche
25 de PAN ;

- la figure 2 montre les opérations de crêpage à la vapeur
et de rupture par allongement ; et

- la figure 3 montre les opérations de cardage et de peignage
pour la production d'un roving bobiné.

30 Comme le montre la figure 1, une mèche 1 de filaments
continus de PAN constituée par une ou plusieurs mèches non tordues,
passe de la balle ou d'un autre paquet 2 à travers une chambre
chauffée 3 dans laquelle elle est maintenue sous tension, comme
l'indique une paire de rouleaux de tirage 4 tirant le fil contre
35 la retenue d'une paire de rouleaux de retenue 5, tandis que de
l'air ou un autre agent d'oxygénation est amené à la chambre 3 par
l'entrée 6. De la chambre, la mèche oxydée 10 est amenée à une
balle ou à un autre paquet 7 pour être transportée à un atelier
textile, qui peut être dans la même usine ou ailleurs.

40 Sauf en ce qui concerne le minimum de température, fixé

à 200°C, les conditions de durée et de température pour l'oxydation requise pour l'éventuelle production de fibres de carbone peuvent varier très largement et dépendent de la nature exacte du PAN particulier dont sont faits les filaments. Cependant, la température
5 ne doit pas excéder 300°C et la durée de traitement doit être comprise entre 0,5 et 5 heures.

Pour produire un filé de fibres courtes par la présente invention, la limitation du traitement est la perte d'élasticité jusqu'au point où les filaments de la mèche éclatent lors du crêpage.
10 Ceci ne peut être déterminé que par essais sur des échantillons spécifiques.

La figure 2 montre la mèche oxydée 10 sortie de son paquet 7 par une paire de rouleaux 8 qui amène la mèche à une chambre à vapeur (non représentée) dans laquelle la mèche est saisie dans
15 l'intervalle de rouleaux crêpeurs 9 qui poussent la mèche pour l'empiler de façon serrée dans un caisson de bourrage 11 dont la mèche sort par la sortie 12, crêpée et fixée, mais encore sous forme d'une mèche 13 de filaments continus.

La vapeur amenée à l'étape de crêpage peut être de la
20 vapeur à la pression atmosphérique, qui a été séchée en passant à travers un séparateur d'eau.

A ce stade, il est courant que la mèche crêpée 13, comme l'indique la déviation en tirets de la figure 2, soit placée dans une balle ou un autre paquet 14 pour être séchée et stockée pour
25 être traitée ultérieurement ou transportée à une autre usine.

Lorsque la mèche crêpée est sèche, l'étape suivante est la rupture par allongement qui est représentée, sous forme d'opération consécutive à la partie inférieure de la figure 2. La mèche crêpée 13 est amenée par une paire de rouleaux 15 à un premier
30 dispositif briseur 16 dans lequel le fil est tiré par une paire de rouleaux de tirage 17 et est retenu par une paire de rouleaux de retenue 18 jusqu'à ce que les filaments étirés entre les paires de rouleaux se brisent à une longueur moyenne dépendant de l'écartement des rouleaux 17 et 18. Pour briser la mèche une machine appropriée
35 est une convertisseuse rupture allongement de mèche-peigné et un écartement approprié A pour ce premier dispositif briseur est 23 cm.

Tous les filaments entre les rouleaux 17 et 18 ne cassent
pas à la même longueur, ou au même endroit, ou en même temps. La rupture des filaments individuels dépend de leur épaisseur propre,
40 de la variation d'épaisseur et de la répartition de la tension entre

les filaments lors de tout étirage de la mèche. En conséquence, les filaments cassés se recouvrent et se mélangent pour maintenir leur cohésion sous forme d'un faisceau 19 de fibres courtes.

Le faisceau 19, constitué par des fibres cassées relativement
5 longues, passe alors à un deuxième dispositif briseur 20, de préférence un "re-briseur", avec une paire de rouleaux de tirage 21 et une paire de rouleaux de retenue 22 moins écartés que les précédents, par exemple à une distance B de 16 cm pour produire un faisceau 23 de fibres courtes, ayant une longueur moyenne de 5,4 à 16 cm.

10 Le faisceau 23 peut alors être emballé, comme l'indique schématiquement l'envidage sur une bobine ou un tambour 24 pour être transporté ou stocké afin d'être traité ultérieurement ; ou bien il peut passer au stade de traitement suivant de cardage et de peignage.

15 La figure 3 montre le faisceau de fibres 23 sorti du rouleau 24 par le cylindre 25 d'une cardeuse rectiligne, repérée dans son ensemble en 26, qui est une machine textile connue pour enlever les fibres courtes et les boutons.

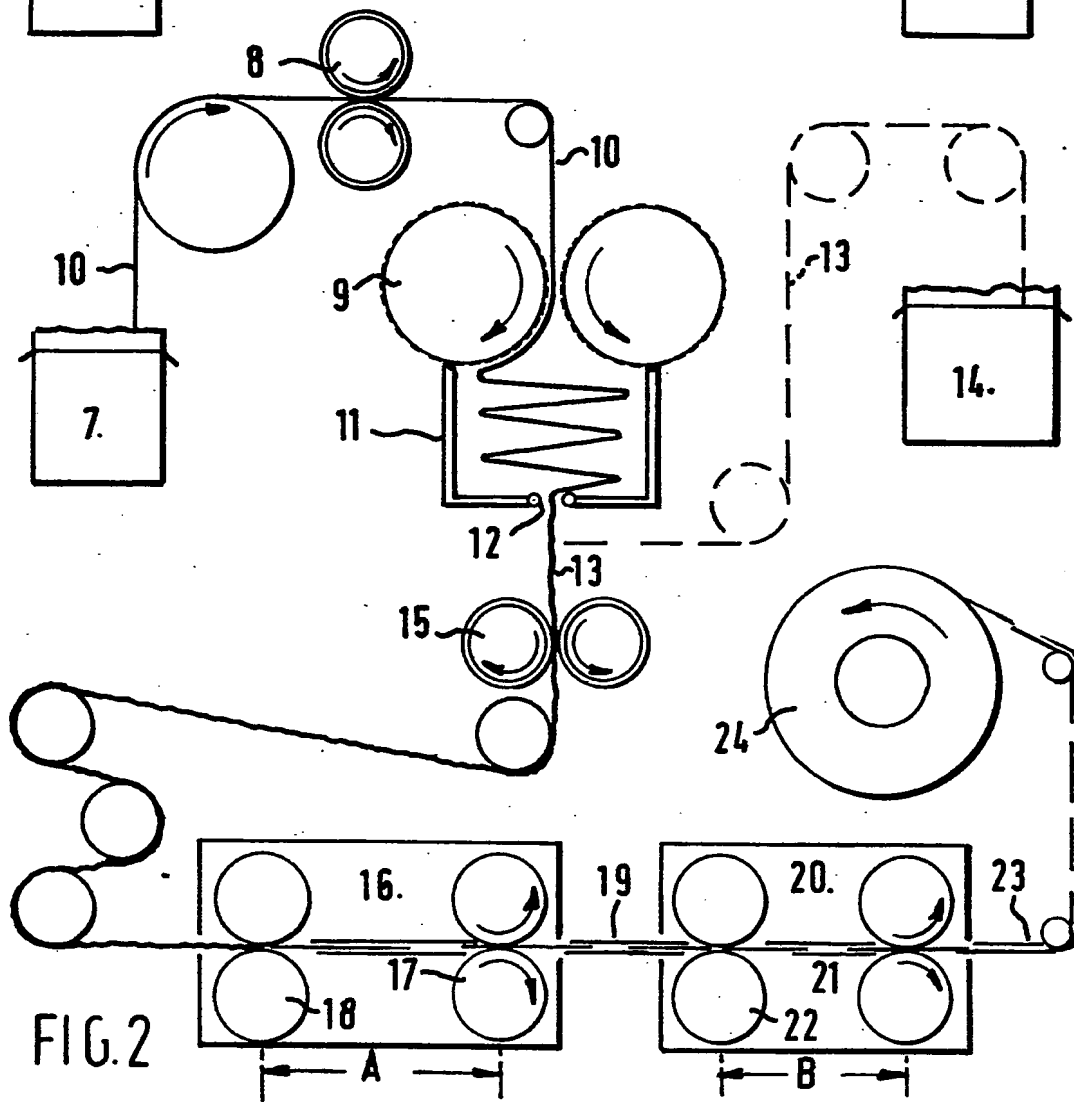
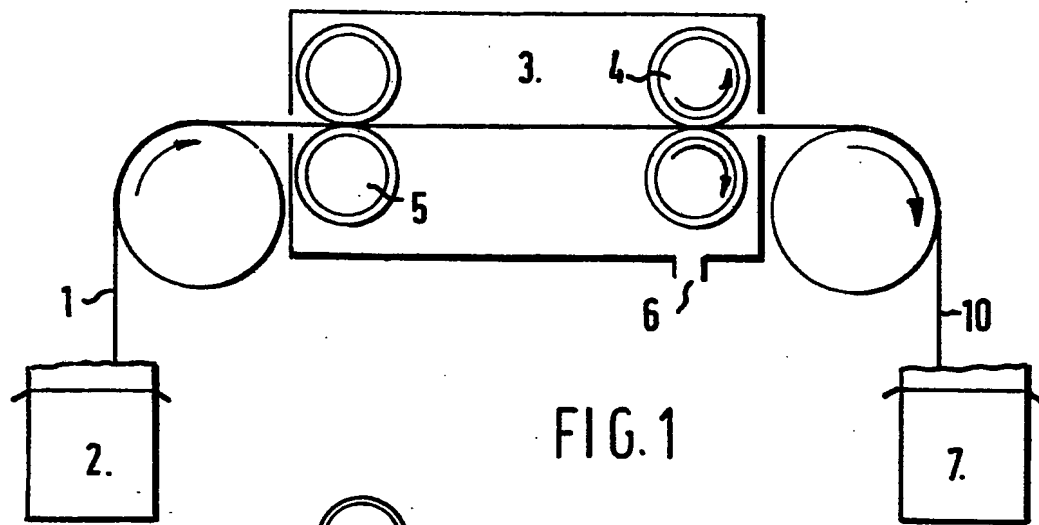
De la cardeuse 26, le faisceau cardé 27 passe à travers
20 les rouleaux de tirage 28 et les rouleaux arrière 29 d'une machine de peignage dans laquelle les baguettes 30 maintiennent les fibres pour être étirées successivement en alignement sous forme d'un peigné uniforme.

Le peignage est habituellement répété plusieurs fois pour
25 obtenir un roving filable de fibres courtes suffisamment cohérentes pour permettre la manutention nécessaire pour la production d'un ensemble uniformément aligné et orienté de fibres. Comme montré, le roving 31 peut être enroulé sur une bobine 32.

Les rovings obtenus comme décrit ci-dessus conviennent
30 pour être disposés en un ensemble, pour être filés par des méthodes bien connues en un fil et pour être éventuellement tissés. La carbonisation peut être effectuée à l'un quelconque des stades de roving, fil ou tissu.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un faisceau de fibres courtes de polyacrylonitrile oxydé, pour l'éventuelle production de fibres de carbone à résistance et module élevés, caractérisé en ce qu'au
5 moins une mèche (10) de filaments continus de polyacrylonitrile oxydé est transformée en un faisceau de fibres courtes (23) par crêpage à la vapeur (9, 11) et rupture par étirage ultérieur (16, 20), les filaments continus ayant été oxydés sous forme d'une mèche (1, 10) sous tension (5, 6) et pratiquement sans torsion,
10 par chauffage en présence d'oxygène (3, 6) pendant une durée limitée de manière telle que les filaments restent suffisamment élastiques pour résister au crêpage à la vapeur (9, 11) sans rupture.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que des mèches multiples (10) sont crêpées à la vapeur ensemble en
15 passant à travers un seul caisson de crêpage par bourrage (11).
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la rupture par étirage s'effectue en deux stades successifs de rupture par étirage (16A, 20B) sans utiliser de barres briseuses.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
20 le denier du filament est environ 1,5 et en ce que la longueur des fibres courtes, après rupture par étirage, est principalement dans la gamme 5,4-16 cm.
5. Procédé de fabrication d'un roving à partir d'un faisceau de fibres produit par le procédé selon la revendication 1,
25 caractérisé en ce que le faisceau (23) est transformé en un roving (31) par cardage rectiligne (26) pour enlever les fibres de courte longueur formant des noeuds, suivi par un peignage (28, 30) pour former un roving (31) non tordu, cohérent et sans noeuds, de fibres uniformément alignées et orientées.
30 6. Faisceau de fibres courtes de polyacrylonitrile oxydé obtenu par mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.
7. Roving obtenu par mise en oeuvre du procédé selon la revendication 5.



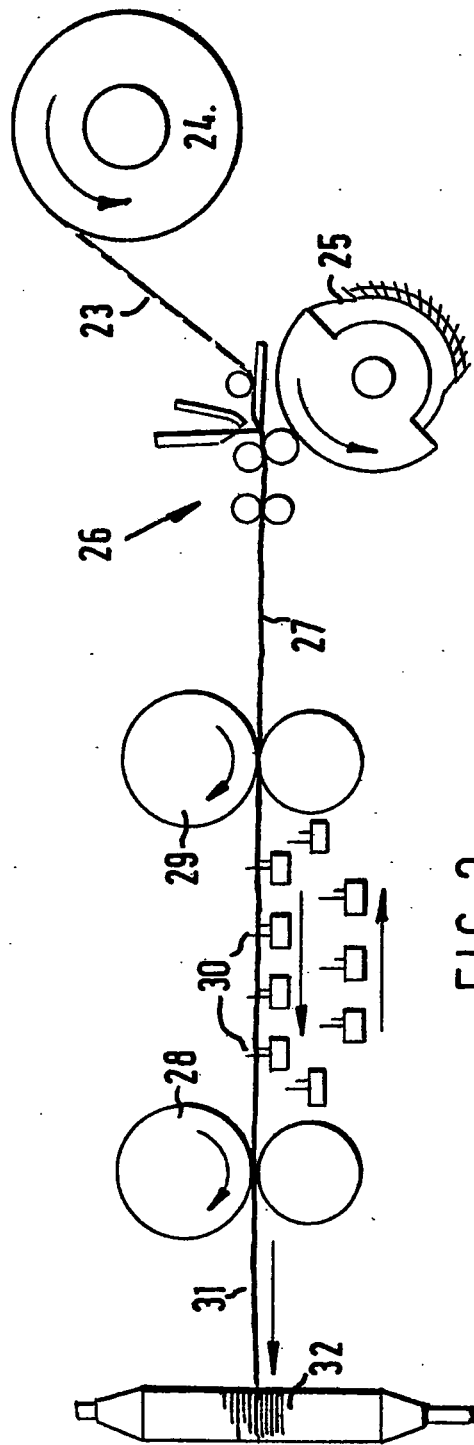


FIG. 3